

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2003年 3月26日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-085800  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-085800]

願人 富士通株式会社  
Applicant(s):

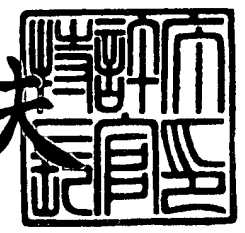
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2004年 3月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 0340212

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

    【氏名】 生田 哲也

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

    【氏名】 淡路 直樹

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

    【氏名】 堀 充明

【特許出願人】

    【識別番号】 000005223

    【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100090273

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 國分 孝悦

    【電話番号】 03-3590-8901

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035493

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908504

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Si 基板と、  
前記 Si 基板の上に形成されたゲート絶縁膜と、  
前記ゲート絶縁膜上に形成されたゲート電極と、  
を有し、  
前記 Si 基板の表面において Si 原子が前記ゲート絶縁膜の方向に変位していることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】 Si 基板上にゲート絶縁膜を形成する工程と、  
前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する工程と、  
を有し、  
前記ゲート絶縁膜を形成する工程は、  
前記 Si 基板上に Si 酸化膜を形成する工程と、  
前記 Si 酸化膜中に N を導入すると共に、前記 Si 基板の表面の Si 原子を前記ゲート絶縁膜の方向に変位させる工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記 N を導入すると共に、前記 Si 原子を変位させる工程は、前記 Si 酸化膜に対してアンモニア雰囲気中で熱処理を行う工程を有することを特徴とする請求項 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記ゲート絶縁膜を形成する工程は、前記 N を導入すると共に、前記 Si 原子を変位させる工程の後に、前記 Si 酸化膜上に Si 窒化膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記 Si 窒化膜を CVD 法により形成し、前記 Si 基板の表面の Si 原子を前記ゲート絶縁膜の方向に更に変位させることを特徴とする請求項 4 に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、微細化に伴うボロン抜け及びゲートリーク電流の増大の抑制を図った半導体装置及びその製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

半導体デバイスの微細化に伴い、ゲート酸化膜の膜厚も縮小則に従って薄くなってきている。しかし、このような非常に薄いゲート酸化膜が用いられた場合、ゲートリーク電流密度が増大したり、ゲート電極からゲート絶縁膜中を通してチャネルにボロンが拡散することによってしきい値電圧が変動したりするという問題がある。後者のボロンが拡散する現象は、ボロン抜けともよばれる。このボロン抜けの対策としては、ゲート絶縁膜（シリコン酸化膜）を窒化又は酸窒化してゲート絶縁膜中に窒素を含ませるという方法が効果的である。窒素を含ませる方法としては、NOを用いて成膜を行う方法や、プラズマ窒化を行う方法がある。

**【0003】**

従来の酸窒化の方法では、窒素濃度のピークはシリコン基板とシリコン酸化膜との界面近傍に存在する。これは、窒化に寄与する分子がシリコン酸化膜中を拡散してシリコン基板との界面近傍で反応するためである。

**【0004】**

ゲート電極からのボロン抜けを十分に抑制するためには、ゲート電極を形成した後の熱処理条件にもよるが、概ね1%以上の濃度の窒素が必要とされる。しかし、シリコン基板とシリコン酸化膜との界面近傍にピークが存在するゲート絶縁膜においては、概ね1%を超える窒素が混入していると、キャリアの移動度が劣化するという問題が副作用として生じてしまう。

**【0005】**

このため、キャリアの移動度の低下を抑制しながら、ボロン抜けを効果的に抑制するためには、ゲート絶縁膜とゲート電極との界面近傍に窒素濃度のピークが存在する濃度プロファイルが好ましい。

**【0006】**

一方、ボロン抜けを抑制しながら、絶縁耐圧やホットキャリアによるデバイス

の特性劣化をも抑制するためには、ゲート絶縁膜の上端及び下端に窒素濃度のピークが存在することが最も好ましい。しかし、上述のように、シリコン基板とゲート絶縁膜との界面近傍の窒素濃度が高すぎると、キャリアの移動度が低下してしまう。このため、ゲート絶縁膜中の窒素濃度は、シリコン基板との界面近傍で 1 % 以下、ゲート電極との界面近傍で 1 % 以上となっていることが最も好ましいと考えられている。

#### 【0007】

ゲート絶縁膜とゲート電極との界面近傍に窒素濃度のピークが存在する濃度プロファイルを得るための方法としては、シリコン基板の表面を酸化した後に、化学的気層成長 (CVD) によりシリコン窒化膜を堆積する方法が挙げられる。また、シリコン窒化膜を密に堆積させ、シリコン基板との界面近傍に 1 % 以下の窒素を導入することを目的として、厚さが 2 nm ~ 3 nm 程度のシリコン酸化膜をアンモニア雰囲気中でアニールする方法もある。

#### 【0008】

また、シリコン酸化膜に対してプラズマ窒化を行う方法もある。

#### 【0009】

##### 【特許文献 1】

特開平 6 - 232408 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 5 - 283679 号公報

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のいずれの方法によっても、十分にキャリアの移動度を向上させ、リーク電流を低減することができない。

#### 【0011】

本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであって、十分にキャリアの移動度を向上させ、リーク電流を低減することができる半導体装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

**【課題を解決するための手段】**

従来、ゲート絶縁膜中の窒素濃度は、シリコン基板との界面近傍で1%以下となっていることが好ましいと考えられていたため、窒素濃度がシリコン基板との界面近傍で1%を超えるような条件でアンモニアアニールを行うことは回避されていた。

**【0013】**

しかし、本願発明者は、鋭意検討の結果、窒素濃度がシリコン基板との界面近傍で1%を超えるような条件でアンモニアアニールを行った場合には、Si基板の表面に存在するSi原子がゲート絶縁膜の方向に向かって変位し、キャリアの移動度が向上することを見出した。

**【0014】**

そして、本願発明者は、以下に示す発明の諸態様に想到した。

**【0015】**

本願発明に係る半導体装置は、Si基板と、前記Si基板の上に形成されたゲート絶縁膜と、前記ゲート絶縁膜上に形成されたゲート電極と、を有する半導体装置を対象とする。そして、この半導体装置では、前記Si基板の表面においてSi原子が前記ゲート絶縁膜の方向に変位している。

**【0016】**

本願発明に係る半導体装置の製造方法では、Si基板上にゲート絶縁膜を形成する。次に、前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する。そして、前記ゲート絶縁膜を形成する際に、前記Si基板上にSi酸化膜を形成した後、前記Si酸化膜中にNを導入すると共に、前記Si基板の表面のSi原子を前記ゲート絶縁膜の方向に変位させる。

**【0017】****【発明の実施の形態】****【0018】****(第1の実施形態)**

先ず、本発明の第1の実施形態について説明する。但し、便宜上、半導体装置の構成については、その製造方法と共に説明する。図1乃至図2は、本発明の実

施形態に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図である。

#### 【0019】

本実施形態では、先ず、半導体基板、例えばSi基板1に対してウェット洗浄を行った後、炉内アニール又はRTP (Rapid Thermal Processing) 装置を用いた熱処理により、図1 (a) に示すように、熱酸化膜としてSiO<sub>2</sub>膜2を形成する。より詳細には、本実施形態では、850℃でドライ酸化を行うことにより、厚さが1.5 nm以下、例えば1 nm程度のSiO<sub>2</sub>膜2を形成する。

#### 【0020】

次に、SiO<sub>2</sub>膜2に対して、窒化性ガス雰囲気下で熱処理を行うことにより、図1 (b) に示すように、SiO<sub>2</sub>膜2をSiON膜3に変化させる。より詳細には、本実施形態では、NH<sub>3</sub>ガスを2 l/分の流量で供給しながら、チャンバ内の圧力を800 Paとし、850℃で10分間のアンモニアアニールを行う。この結果、Si基板1の表層に存在する原子には、SiON膜3側への引張応力が作用して歪が生じ、Si基板1中のSi原子の原子間距離が長くなる。この歪の量は、例えばX線CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱法により測定することができる。なお、SiO<sub>2</sub>膜2に対してプラズマ窒化を行うと、上述の熱処理とは逆に、SiON膜3側からの圧縮応力が作用して原子間距離が縮まる。

#### 【0021】

次いで、CVD法等により、SiN膜4をSiON膜3上に形成する。より詳細には、本実施形態では、ジクロロシラン及びNH<sub>3</sub>を原料ガスとして用い650℃で、厚さが0.2 nm程度のSiN膜4を形成する。SiN膜4の厚さによっても、Si基板1に作用する引張応力の大きさが異なる。即ち、SiN膜4の厚さを制御することにより、引張応力及びそれに伴う歪の大きさを制御することができる。

#### 【0022】

これらの絶縁膜を形成する工程は、複数のチャンバを用いて行ってもよいが、単一のチャンバを用いて大気をチャンバ内に入れることなく連続して行うことが好ましい。

#### 【0023】

SiN膜4を形成した後は、図2(a)に示すように、SiON膜3及びSiN膜4からなるゲート絶縁膜5上にゲート電極6を形成する。

#### 【0024】

次に、図2(b)に示すように、ゲート電極6をマスクとしてイオン注入を行うことにより、Si基板1の表面に低濃度不純物拡散層7を形成する。

#### 【0025】

次いで、図2(c)に示すように、ゲート電極6の側方にサイドウォール絶縁膜10を形成し、ゲート電極6及びサイドウォール絶縁膜10をマスクとしてイオン注入を行うことにより、Si基板1の表面に高濃度不純物拡散層8を形成する。低濃度不純物拡散層7及び高濃度不純物拡散層8からソース・ドレイン領域9が構成される。

#### 【0026】

そして、層間絶縁膜及び配線等を形成して、半導体装置を完成させる。

#### 【0027】

このような実施形態によれば、Si基板1の表面のSi原子の変位によりキャリアの移動度が向上する。このため、アンモニアアニールによってSiON膜3のSi基板1との界面近傍の窒素濃度が高くなっても、十分なキャリアの移動度が得られる。また、窒素濃度が高くなることにより、ボロン抜けがより生じにくくなると共に、ゲートリーク電流が低下する。

#### 【0028】

ここで、上述の実施形態の効果について説明する。

#### 【0029】

本願発明者は、上述の実施形態に倣ってNチャネルMOSトランジスタを作製し、また、SiO<sub>2</sub>膜2のアンモニアアニールを680℃、775℃としてNチャネルMOSトランジスタを作製した。そして、これらの3種のMOSトランジスタについて、相互コンダクタンス(G<sub>m</sub>)及びゲート電圧(V<sub>g</sub>)を測定した。この結果を、反転容量換算膜厚(T<sub>eff</sub>)を用いて補正して図3に示す。

#### 【0030】

図3に示すように、アニール温度が高いほど、ゲート絶縁膜5中の窒素濃度が

高くなるものの、キャリアの移動度を示す指数の一つである  $G_m \times T_{eff}$  の値が高くなった。なお、アニール温度が  $680^\circ\text{C}$  の場合、Si 基板 1 には、引張応力がほとんど作用していないと考えられる。

#### 【0 0 3 1】

また、本願発明者は、上述の 3 種の MOS トランジスタについて、ゲート電圧が  $1\text{ V}$  のときのゲートリーク電流を測定した。この結果を図 4 に示す。

#### 【0 0 3 2】

図 4 に示すように、アニール温度が高いほど、ゲートリーク電流が低くなった。これは、アニール温度が高いほど、窒素濃度が高くなるためであると考えられる。

#### 【0 0 3 3】

更に、本願発明者は、3 種の P チャネル MOS トランジスタを作製し、これらのトランジスタについて、しきい値電圧のばらつき ( $\sigma V_{th}$ ) を測定した。なお、3 種の P チャネル MOS トランジスタの作製に当たっては、上述の 3 種の MOS トランジスタと同様のアニール温度でアンモニアアニールを行った。この結果を図 5 に示す。

#### 【0 0 3 4】

図 5 に示すように、アニール温度が高いほど、しきい値電圧のばらつきが小さくなった。このことは、ボロン抜けが抑制されていることを示している。なお、図 5 中の破線は、N チャネル MOS トランジスタにおけるしきい値電圧のばらつきを示している。N チャネル MOS トランジスタでは、アニール温度によるしきい値電圧のばらつきに対する影響が小さい。

#### 【0 0 3 5】

また、本願発明者は、上述の 3 種の MOS トランジスタについて、Si 基板 1 の表面における Si 原子の変位量を X 線 CTR 散乱法により測定した。また、比較のために、プラズマ窒化を行った場合の変位量、及びアンモニアアニールもプラズマ窒化も行わなかった場合の変位量も測定した。これらの結果を図 6 に示す。図 6 に示すグラフの縦軸の値について、正の値は引張応力に伴う変位を示し、負の値は圧縮応力に伴う変位を示している。

## 【0036】

図6に示すように、アンモニアアニールを行った場合には、引張応力に伴う歪が生じ、原子間距離が長くなる方向にSi原子の変位が発生した。一方、プラズマ窒化を行った場合及び窒化を行わなかった場合には、圧縮応力に伴う歪が生じ、原子間距離が短くなる方向にSi原子の変位が発生した。

## 【0037】

更に、本願発明者は、PチャネルMOSトランジスタについて、Si基板1の表面におけるSi原子の変位量としきい値電圧のばらつき( $\sigma V_{th}$ )との関係も求めた。この結果を図7に示す。図7には、NチャネルMOSトランジスタにおける変位量とゲートリーク電流及び $G_{max} \times T_{eff}$ の値との関係も示す。図7中の実線は変位量とゲートリーク電流との関係(NMOS)を示し、2点鎖線は変位量と $G_{max} \times T_{eff}$ の値との関係(NMOS)を示し、破線は変位量としきい値電圧のばらつきとの関係(PMOS)を示している。

## 【0038】

図7に示すように、NチャネルMOSトランジスタ及びPチャネルMOSトランジスタのいずれにおいても、Si原子の変位量が0.0075nm以上となったときに、特に良好な結果が得られている。

## 【0039】

なお、Si基板上にゲート絶縁膜を形成した後に、Si基板表面のSi原子のゲート絶縁膜側への変位量を測定することにより、このゲート絶縁膜を備えた半導体装置を完成させる前に、変位量に基づいて当該半導体装置の性能を予測することも可能である。即ち、ゲート絶縁膜側への変位量が多いほど、ゲートリーク電流が小さく、ボロン抜けも少ないと評価することができる。

## 【0040】

また、Si基板表面のSi原子のゲート絶縁膜側への変位量に基づいて、当該ゲート絶縁膜の安定性を保証することも可能である。

## 【0041】

更に、Si基板表面のSi原子のゲート絶縁膜側への変位量に基づいて、当該ゲート絶縁膜を製造する装置の安定性を保証することも可能である。

## 【0042】

以下、本発明の諸態様を付記としてまとめて記載する。

## 【0043】

(付記1) Si基板と、

前記Si基板の上に形成されたゲート絶縁膜と、

前記ゲート絶縁膜上に形成されたゲート電極と、

を有し、

前記Si基板の表面においてSi原子が前記ゲート絶縁膜の方向に変位していることを特徴とする半導体装置。

## 【0044】

(付記2) 前記Si基板の表面におけるSi原子の変位量は0.0075nm以上であることを特徴とする付記1に記載の半導体装置。

## 【0045】

(付記3) 前記変位量は、X線CTR散乱法により測定された値であることを特徴とする付記2に記載の半導体装置。

## 【0046】

(付記4) 前記ゲート絶縁膜は、

前記Si基板上に形成され、Nを含有するSi酸化膜と、

前記Si酸化膜上に形成されたSi窒化膜と、

を有することを特徴とする付記1乃至3のいずれか1項に記載の半導体装置。

## 【0047】

(付記5) Si基板上にゲート絶縁膜を形成する工程と、

前記ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する工程と、

を有し、

前記ゲート絶縁膜を形成する工程は、

前記Si基板上にSi酸化膜を形成する工程と、

前記Si酸化膜中にNを導入すると共に、前記Si基板の表面のSi原子を前記ゲート絶縁膜の方向に変位させる工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

**【0048】**

(付記6) 前記Nを導入すると共に、前記Si原子を変位させる工程は、前記Si酸化膜に対してアンモニア雰囲気中で熱処理を行う工程を有することを特徴とする付記5に記載の半導体装置の製造方法。

**【0049】**

(付記7) 前記ゲート絶縁膜を形成する工程は、前記Nを導入すると共に、前記Si原子を変位させる工程の後に、前記Si酸化膜上にSi窒化膜を形成する工程を有することを特徴とする付記5又は6に記載の半導体装置の製造方法。

**【0050】**

(付記8) 前記Si窒化膜をCVD法により形成し、前記Si基板の表面のSi原子を前記ゲート絶縁膜の方向に更に変位させることを特徴とする付記7に記載の半導体装置の製造方法。

**【0051】**

(付記9) 前記Si原子の変位量を0.0075nm以上とすることを特徴とする付記5乃至8のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

**【0052】**

(付記10) 前記変位量は、X線CTR散乱法により測定された値であることを特徴とする付記9に記載の半導体装置の製造方法。

**【0053】**

(付記11) 前記Si酸化膜の厚さを1.5nm以下とすることを特徴とする付記5乃至10のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

**【0054】**

(付記12) 前記熱処理を775℃以上で行うことを特徴とする付記6乃至11のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

**【0055】****【発明の効果】**

以上詳述したように、本発明によれば、Si基板表面のSi原子の変位によりキャリアの移動度が向上する。このため、ゲート絶縁膜のSi基板との界面近傍の窒素濃度が高くなっても、十分なキャリアの移動度を得ることができる。また

、窒素濃度が高くなることにより、ボロン抜けをより一層抑制することができると共に、ゲートリーク電流を低下することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施形態に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図である。

【図 2】

図 2 に引き続き、本発明の実施形態に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図である。

【図 3】

ゲート電圧と相互コンダクタンスとの関係を示すグラフである。

【図 4】

反転容量換算膜厚とゲートリーク電流との関係を示すグラフである。

【図 5】

アニール温度としきい値のばらつきとの関係を示すグラフである。

【図 6】

アニール温度と原子の変位量との関係を示すグラフである。

【図 7】

S i 原子の変位量とゲートリーク電流、しきい値のばらつき及び  $G_{m_{max}} \times T_{eff}$  の値との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

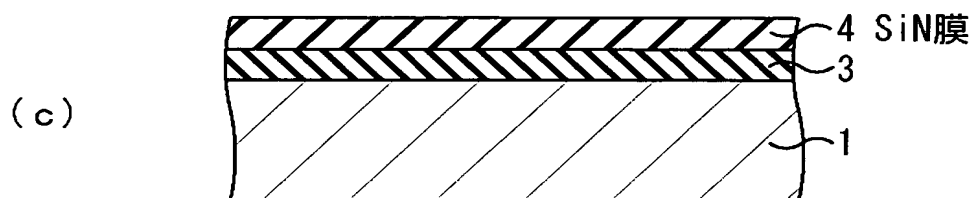
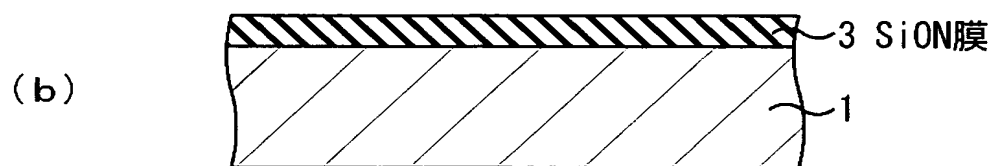
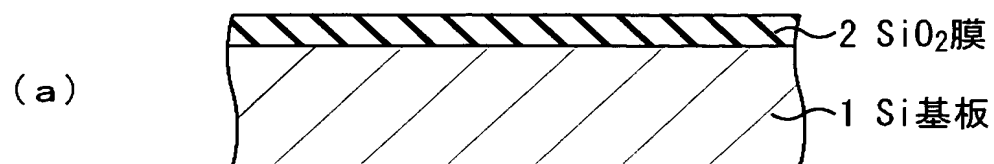
- 1：S i 基板
- 2：S i O<sub>2</sub>膜
- 3：S i O N 膜
- 4：S i N 膜
- 5：ゲート絶縁膜
- 6：ゲート電極
- 7：低濃度不純物拡散層
- 8：高濃度不純物拡散層
- 9：ソース・ドレイン領域

1 0 : サイドウォール絶縁膜

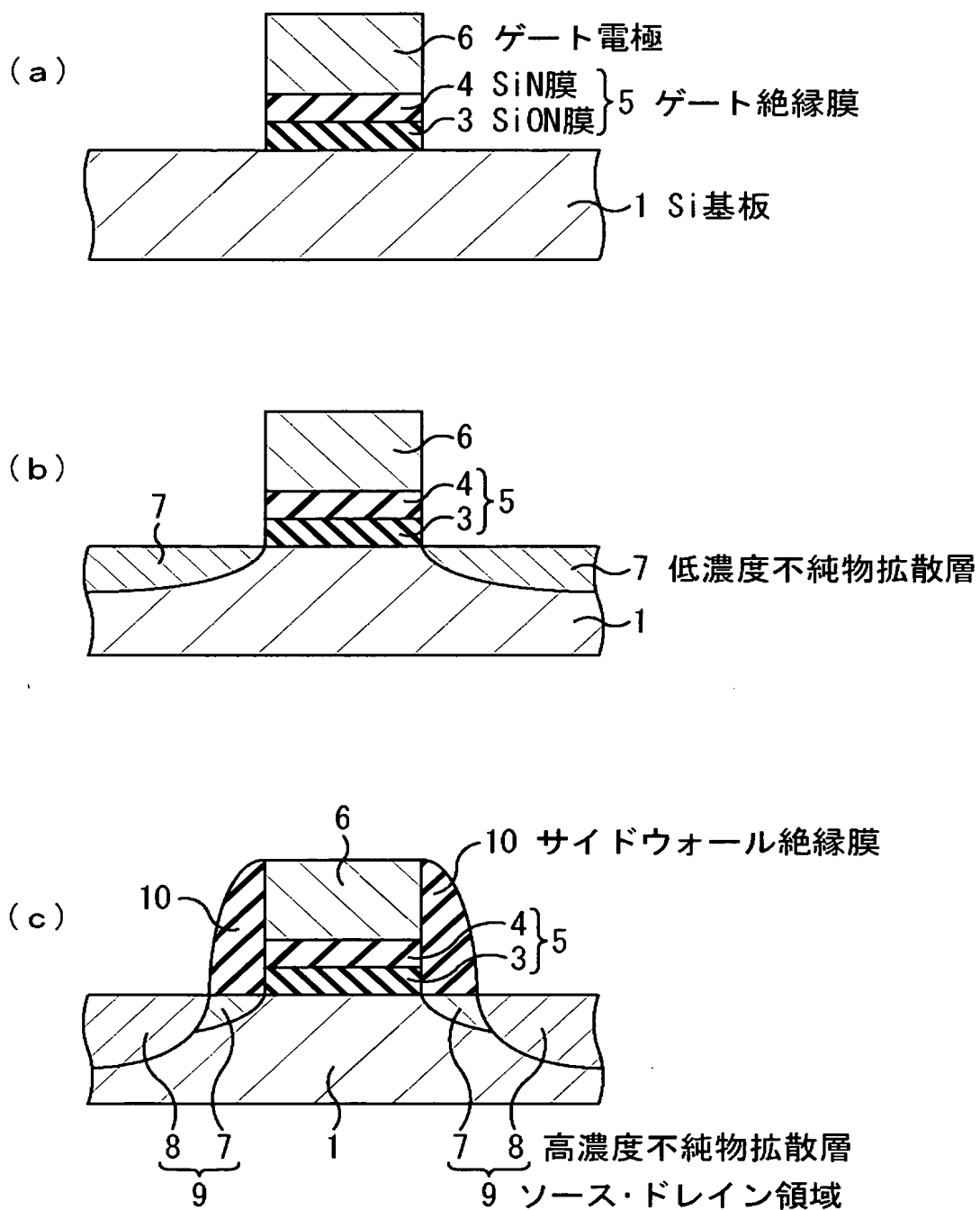
【書類名】

図面

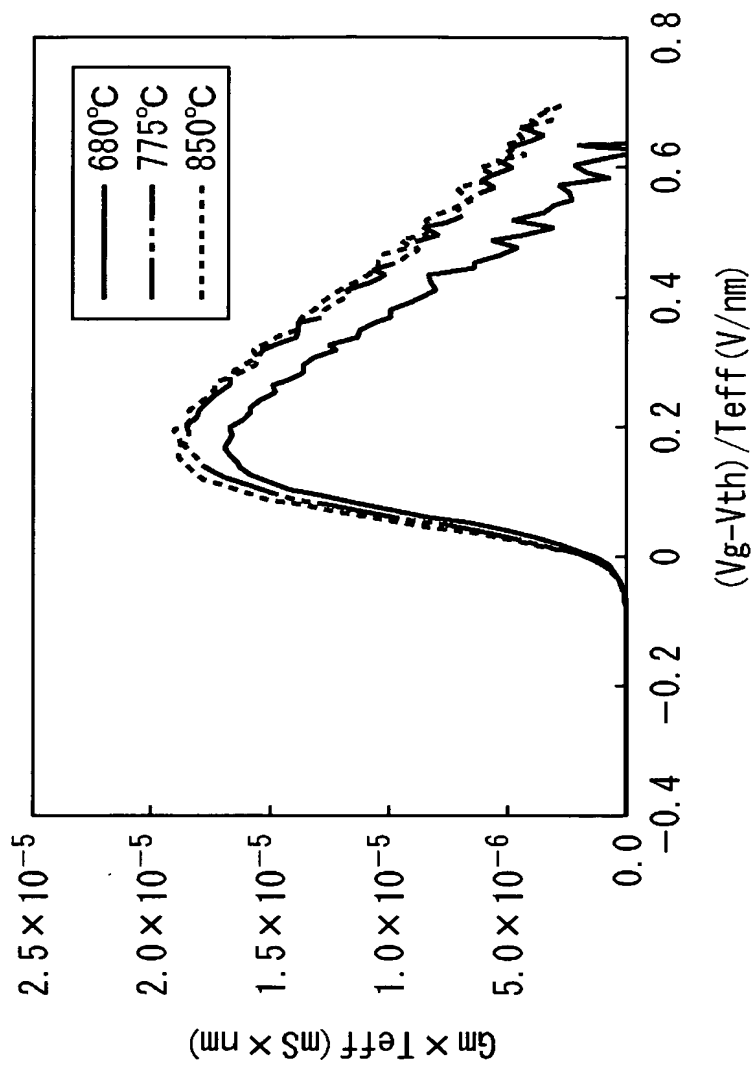
【図 1】



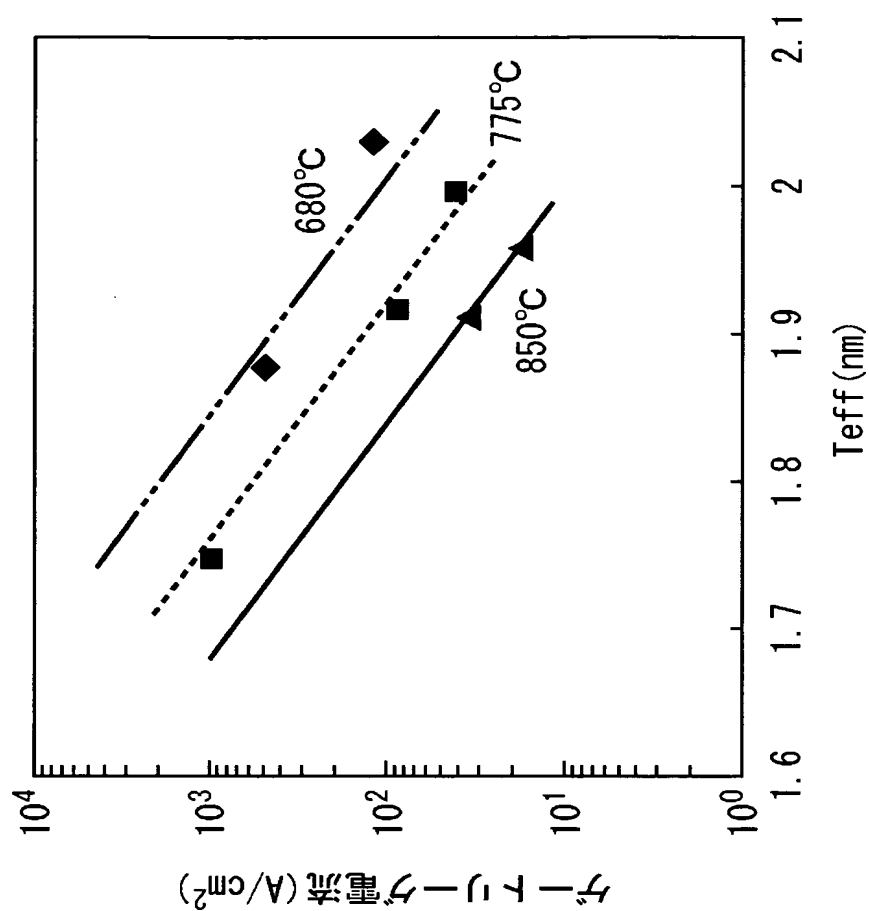
【図 2】



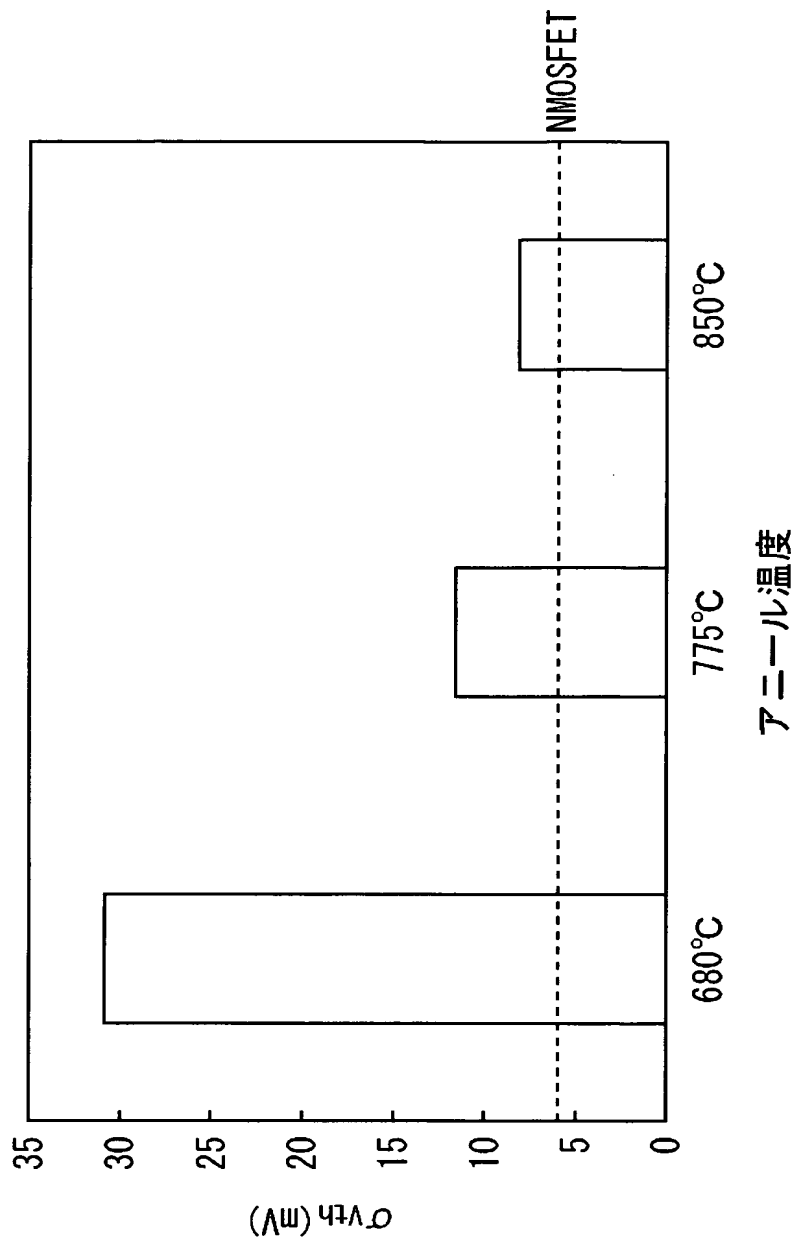
【図 3】



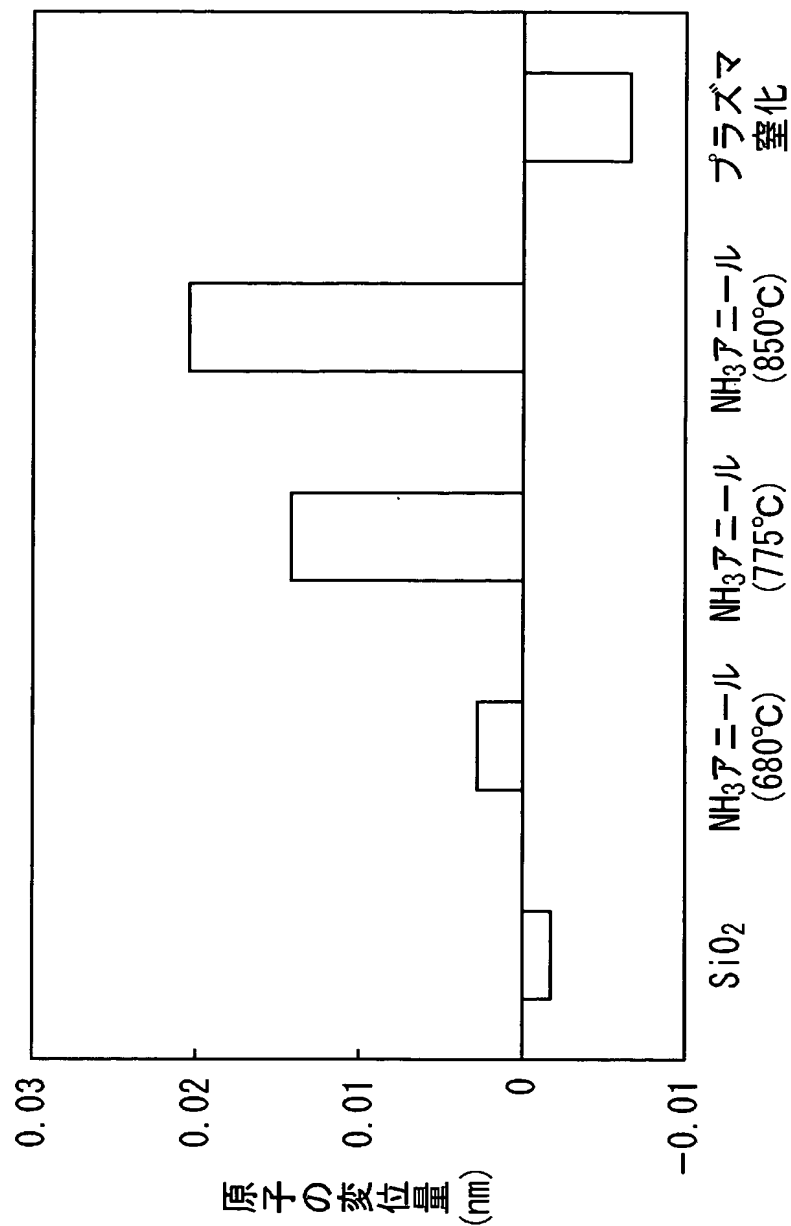
【図 4】



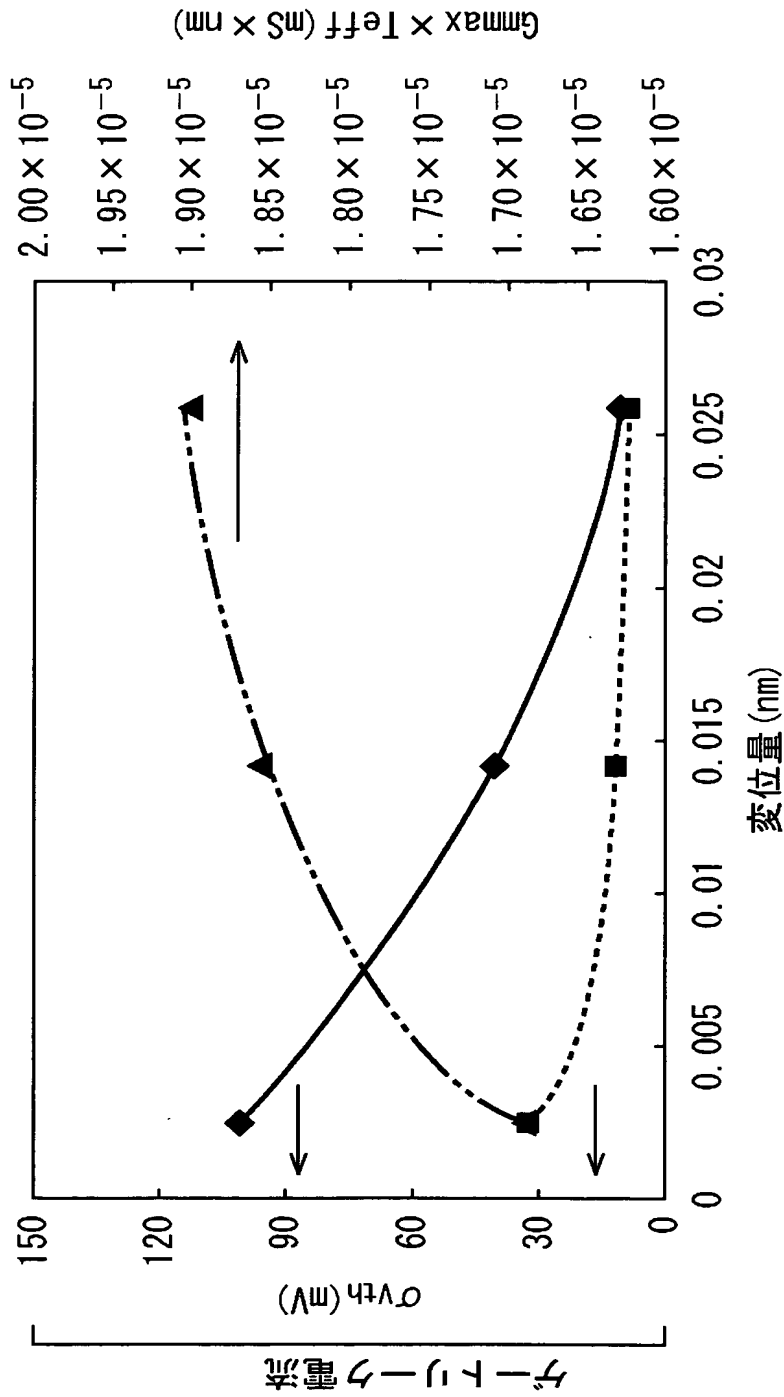
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分にキャリアの移動度を向上させ、リーク電流を低減することができ半導体装置及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 Si基板1の表面に熱酸化膜としてSiO<sub>2</sub>膜2を形成する。次に、SiO<sub>2</sub>膜2に対して、窒化性ガス雰囲気下で熱処理を行うことにより、SiO<sub>2</sub>膜2をSiON膜3に変化させる。この結果、Si基板1の表層に存在する原子には、SiON膜3側への引張応力が作用して歪が生じ、Si基板1中のSi原子の原子間距離が長くなる。この歪の量は、例えばX線CTR散乱法により測定することができる。次いで、CVD法等により、SiN膜4をSiON膜3上に形成する。SiN膜4の厚さによっても、Si基板1に作用する引張応力の大きさが異なる。この方法によれば、Si原子の変位によりキャリアの移動度が向上するため、SiON膜3のSi基板1との界面近傍の窒素濃度が高くても、十分なキャリアの移動度が得られる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 8 5 8 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 2 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 3 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

富士通株式会社

3